

# 氢氧化镁阻燃剂的研究现状

闫修川<sup>1,2</sup>, 李召好<sup>1,2</sup>, 李法强<sup>1</sup>, 马培华<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:**通过分析氢氧化镁作为阻燃剂的优缺点, 评述了现阶段对氢氧化镁的改性应用, 并提出了今后氢氧化镁阻燃剂的发展趋势。

**关键词:**氢氧化镁; 阻燃剂; 阻燃增效; 表面改性

**中图分类号:** TQ132.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-858X(2005)03-0058-04

## 0 前言

2004年11月17日在北京结束的第二届阻燃技术与阻燃材料最新研究进展研讨会上, 来自国内各地的阻燃界人士认为: 无卤阻燃剂将得到更为广泛的应用, 绿色无害化将是未来阻燃技术和阻燃材料的发展趋势。在无卤阻燃剂中, 阻燃剂氢氧化镁可广泛应用于 EVA、PP、PE、PVC、PS、HLPS、ABS 等塑料橡胶中, 也可用于不饱和聚酯和油漆、涂料中, 是一种高填充量的添加型无机阻燃剂, 其优点是热稳定性高、无毒、消烟, 有益于环境保护。

发达国家塑料阻燃剂中 50% 为无机阻燃剂, 氢氧化镁阻燃剂占无机阻燃剂的 30%, 氢氧化镁阻燃剂年生产能力仅 1.3 万 t, 氢氧化镁阻燃剂的生产企业规模大都在 1 000 t/a 以下, 以氯化镁、氨为原料, 采用水热法工艺生产, 存在规模小、能耗高、生产成本高等诸多缺点<sup>[1]</sup>。

因而, 阻燃剂氢氧化镁的研制有着极为广阔的开发和应用前景, 现就氢氧化镁的研究现状作一综述和分析。

## 1 氢氧化镁作为阻燃剂的优缺点

氢氧化镁为白色粉末, 无毒、无味、无腐蚀, 约在 340℃ 开始发生分解反应, 在 430℃ 分解速度最高, 490℃ 时分解结束, 分解吸热量为 0.77 kJ/g (44.8 kJ/mol)<sup>[2]</sup>。其作为阻燃剂存在以下的优缺点:

### 1.1 优点

氢氧化镁作为阻燃剂的主要优势表现在以下几个方面: ①有非常好的抑烟能力<sup>[3]</sup>; ②氢氧化镁是一种不产生有害气体的无毒阻燃剂, 属绿色产品; ③原料易得, 主要来源于天然矿物(水镁石和方镁石)和苦卤; ④分解温度高, 比氢氧化铝高出约 100℃, 这使得添加氢氧化镁的塑料能承受更高的加工温度, 可避免制成品中多泡、多孔现象。

### 1.2 缺点

氢氧化镁作为阻燃剂的缺点主要有以下几点: ①阻燃效率低, 因而要求的添加量高, 对材

收稿日期: 2004-11-30

基金项目: 国家科技攻关计划项目(2001BA602B-01)。

作者简介: 闫修川(1980-), 男, 硕士研究生, 无机化学专业。

料的物理——机械性能及加工性能影响较大;  
②普通氢氧化镁多为六方晶型或无定形晶体,比表面积大,晶粒之间有很强的凝聚成团性,其表面亲水疏油,即使非常干燥的氢氧化镁也会吸附一定水份;造成其在高分子材料中分散性很差,难以和材料相容,用做阻燃剂时需经过特殊的处理,使之具备特殊的结构和性质。

2 研究热点

为了改善氢氧化镁阻燃剂的性能,需要对其进行颗粒微细化、表面处理或其它阻燃剂并用产生协同效应、制备特殊晶型等,使得在同样阻燃效果下,得到更好的物理机械性能,使其更好地用于阻燃。

2.1 粒径超细化和粒度分布合理化

目前,氢氧化镁阻燃剂的超细化、纳米化是主要的研究方向。氢氧化镁在高分子材料的加工温度下,都是以颗粒状存在于体系中,为了提高分散性,减少填充量对材料物理机械性能的降低,增强其阻燃效果,一般来说填充量相同时,氢氧化镁的颗粒越细,其机械性能和力学性能越好,而且还会起到刚性粒子增塑增强的效果。另外,为了改善阻燃高聚物的加工性能和最终使用产品的性能,氢氧化镁还应有理想的粒度分布。

超细化是从亲和性方面考虑的,正因为氢氧化镁与聚合物的极性不同,从而导致以其为阻燃剂的复合材料加工性能和物理机械性能的下降。超细纳米化的氢氧化镁,由于增强了界面的相互作用,可以均匀分散到基体材料中,从而能更有效地改善共混料的力学性能。如,邱龙臻等<sup>[4]</sup>研究的  $Mg(OH)_2/EVA(1:1)$  纳米复合材料的极限氧指数(LOI)为 38.3,垂直燃烧达到 UL94V-0 级。

2.2 表面改性

氢氧化镁阻燃剂填料和高分子材料在物理形态和化学结构上极不相同,两者的亲和性极差。为了提高二者的相容性,增加填料与树脂之间的结合力,改善材料的加工性能,必须

选用适当的表面活性剂对氢氧化镁进行表面处理。

可选择的氢氧化镁表面活性剂的种类很多,并均有各自的特点。常用的氢氧化镁表面活性剂主要有:硅烷偶连剂、钛酸酯偶连剂和阴离子表面活性剂。硅烷偶连剂是一类具有特殊结构的低分子有机硅化合物,对改善聚合材料的强度和耐热性的效果较为突出,可用来处理纤维状或其它纵横比较大的填料;钛酸酯偶连剂能赋予聚合物材料较好的综合性能,即加工温度下良好的流动性和使用温度下兼具高的强度和韧性,其中对改善抗冲击性能较为显著;阴离子表面活性剂中的亲水基和亲油基分别与氢氧化镁和聚合物发生相互作用,改善了氢氧化镁的表面极性,提高了氢氧化镁在聚合物中的分散性和相容性,从而改善了阻燃材料的机械性能。另外,一种称之为微胶囊的技术,也可用来对氢氧化镁进行表面处理,以提高其与高分子材料的相容性和在高分子材料中的分散性,达到提高其阻燃效果改善高分子材料物理机械性能的目的<sup>[5]</sup>。

虽然适用于氢氧化镁的表面处理剂和处理技术的种类不少,并各有各的特点,但也各有其较难以克服的不足之处。只有新的更好的表面改性方法不断开发出来,氢氧化镁作为阻燃剂的更广泛使用才有可能。如,美国的索莱姆公司(SolelIndustries)推出一系列经过硅碳偶连剂、硬脂酸等表面处理的氢氧化镁新品种,这些产品能够在低添加量的情况下达到较好的阻燃效果,从而提高制品的经济效益<sup>[6]</sup>。

2.3 阻燃增效作用

尽管阻燃剂协同反应的作用和机理人们还没有完全掌握,但利用协同反应制备的阻燃添加剂和多功能阻燃剂体系变得越来越普及,并且很有可能成为未来阻燃剂发展的重要方向。在阻燃剂技术中,协同效应不仅仅可以产生更多的有效阻燃体系,而且还使得减少其它阻燃剂中化学试剂的使用量成为可能,并且可以为提高阻燃剂的阻燃效率,以满足日益严格的阻燃剂生产和使用标准作出积极的贡献<sup>[7]</sup>。

现阶段,大量添加氢氧化镁阻燃剂所产生

的提高阻燃性的作用不如对机械性能劣化的影响大。因此,单靠填充量不是解决应用性材料阻燃的办法,必须寻找具有协同作用的增效剂。

### 2.3.1 微胶囊红磷协效阻燃

微胶囊红磷是主要的阻燃协效剂之一,它对  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  有协效作用<sup>[8]</sup>。红磷单独使用时其阻燃效果不理想,但是,当与氢氧化镁阻燃剂并用时具有显著的阻燃增效作用,添加少量红磷即可使氧指数大幅度提高。这是因为燃烧时,红磷具有强烈的脱水作用,促使氢氧化镁脱水结晶吸热,使阻燃体系的阻燃效果增大。红磷作为阻燃增效剂的研究报道较多<sup>[9~11]</sup>。

### 2.3.2 有机硅增效

有机硅的阻燃作用主要在于燃烧时生成硅碳化合物,形成燃烧进展的屏障,阻止生成挥发性物质而增强了阻燃性。如美国 EG 公司开发的 SFR-100,它的存在不仅提高了无卤阻燃材料的阻燃性,而且较大地减少了无机阻燃剂的添加量,还提高了聚合物的冲击性、热稳定性和表面光洁度,甚至在高填充条件下,流变性能仍很好。

### 2.3.3 氢氧化铝增效

由于 ATH 和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在脱水温度、脱水吸热量、成炭作用等方面具有很大的互补性,因此将二者复配使用,可以在较宽的温度范围内发挥二者的优势。Wu Qian Wei 等人<sup>[12]</sup>早在 1989 年国际会议上发表的研究结果表明:氢氧化镁和氧化铝并用不但可以在较宽的温度范围内起降温阻燃作用且具有协同作用。

另外,硼化物也是非常好的阻燃增效剂,硼酸锌在无卤聚合物材料中能促进成炭和抑制烟的发生,在  $500^\circ\text{C}$  以上能形成坚硬的类似陶瓷状的残渣,对氢氧化镁阻燃剂有良好的阻燃增效作用。

## 2.4 制备特殊晶型

普通的氢氧化镁多为六方晶型或无定形晶体,为了使其能够用于塑料阻燃,国内研究单位在研究时提出了 3 个目标<sup>[13]</sup>:氢氧化镁在  $<101>$  方位的晶粒尺寸大于  $80\text{nm}$ ;获取高纯度的氢氧化镁;制取针状晶型氢氧化镁。

现在,研制的薄片状和纤维状的结晶体具

有低的表面极性和表面能,与高分子材料混容性好,作为阻燃剂有着独特的优势。薄片状粒子易与树脂混容,同时还具有补强性,因而混炼和加工性好。纤维状  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  一般直径为  $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ ,长为  $20\mu\text{m}$ ,且外观好、有光泽,混入聚乙烯和聚丙烯系树脂中,因为其具有纤维状,所以与玻璃和滑石一样具有补强性,纤维状氢氧化镁是目前国内外研究的热点<sup>[14]</sup>。

为了获取特殊的晶型,通常将常温合成的氢氧化镁进行水热改性,在特定的高温高压水溶液中使氢氧化镁进行结晶重组,通过溶解—重新凝聚—结晶生长过程改变晶体的结构和形貌。向兰<sup>[15]</sup>等对此方法作出过研究,她们用水热改性后的氢氧化镁与未进行改性的氢氧化镁相比得到,氢氧化镁在水热体系中晶体的生长方向发生变化,极性较弱的  $[001]$  面显露较多,而极性较强的  $[101]$  面逐渐减少,从而使生成的氢氧化镁晶体的表面极性和微观内应力降低,结构更稳定,由此导致晶体的宏观性质发生明显变化,如团聚趋势减弱,比表面积下降等。在水热改性中,影响晶体形貌的主要因素有:水热温度、水热时间、矿化剂的类型和浓度、固含量以及物料的填充度等,各个因素的选择优化是水热改性研究的重点。水热技术应用于氢氧化镁的改性<sup>[6~18]</sup>是国内外研究的一个热点。

## 3 结 论

氢氧化镁作为阻燃剂使用,具有不含卤、低发烟量、不腐蚀设备、不释放有害气体、具有比氢氧化铝更高的分解温度、有利于在要求较高加工温度的聚合物中使用等一系列优点,因此具有良好的发展前景。但它的阻燃效率低以及和高分子材料的相容性差。要使聚合物的阻燃性能达到一定的要求,其添加量高达 50% 以上。这样大的添加量情况下,材料的力学性能劣化相当严重。但氢氧化镁的超细化、表面改性、阻燃增效作用和特殊的晶型直接影响原有材料的力学性能和阻燃性能。因此今后氢氧化镁阻燃剂发展的趋势应向以下几个方向发展:

1)超细氢氧化镁。当氢氧化镁的添加量增加时,为了更好地发挥阻燃效果及减少对材料

力学性能的影响,氢氧化镁的超细化是不可避免的。

2)表面处理的氢氧化镁。针对不同材料选择合适的表面活性剂、最佳用量及处理方法,提高其与高分子材料的相容性。

3)复合阻燃剂的研究。选择其它阻燃剂与氢氧化镁相配合,利用阻燃增效作用,有效提高阻燃性能。

4)特殊晶型氢氧化镁。寻求最合适的处理方法、反应条件及助剂,制备出产率高、过滤性好、表面活性高、与高分子材料相容性好的薄片状和纤维状的氢氧化镁阻燃剂是今后研究的一个重点。

参考文献:

[1] 黄西平,张琦,郭淑元,王功伟.我国镁资源利用现状及开发前景[J].海湖盐与化工,2004,33(6);1-6.

[2] 李志强,吴庆流,向兰,魏飞.氨法——水热反应法制备阻燃级氢氧化镁的中试[J].海湖盐与化工,2004,33(6);12-15.

[3] 刘会媛.无机阻燃剂的制备及改性应用[J].河北化工,2004,21(8);18-20.

[4] 邱龙臻,吕建平,谢荣才,翟保钧.纳米氢氧化镁的结构表征和阻燃特性[J].半导体学报,2003,24(增刊);81-83

[5] 许端平,郭宝义,张华.阻燃用氢氧化镁微胶囊技术与应用[J].矿业快报,2004,18(4);29-31.

[6] 杨鸿.氢氧化镁阻燃剂的开发与应用[J].无机盐工业,

2001,33(3);23-26.

[7] 江霞.阻燃剂追求协同效应[J].化工文摘,2004,(1);42.

[8] 刘玲.新型阻燃剂的进展[J].辽宁化工,2003,32(1);26-29.

[9] 王志成,陈海群,江晓红,杨绪杰,陆路德,汪信.超细红磷阻燃剂的表面包覆研究[J].塑料工业,2004,32(4);34-37.

[10] 刘芳,黄伟,吴小华,林晓丹,贾德民.原位反应增容法制备非卤阻燃 ABS[J].塑料工业,2004,32(3);28-30.

[11] 王凤武,李玉荣.红磷的改性包覆及应用研究[J].煤炭科学技术,2003,31(10);17-20.

[12] 臧克峰,项素云.天然水镁石的表面处理及其对 ABS 的低卤阻燃研究[DB/OL].中国优秀博士学位论文全文数据库,2001-06-15.

[13] 任庆利,刘斌,陈寿田.热液环境下氢氧化镁结晶形态机理研究[J].稀有金属材料与工程,2004,33(1);47-50.

[14] 刘兆平,杨永会,樊唯榴,等.特殊晶形貌的氢氧化镁阻燃剂的研制[J].化学世界,2002,43(11);612-614.

[15] 金永成,向兰,金涌.溶液组成对氢氧化镁水热改性的影响[J].海湖盐与化工,2002,31(1);1-4.

[16] Jimmy C.Yu, Anwu Xu, Lizhi Zhang, Ruiqi Song, Ling Wu, Synthesis and Characterization of Porous Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoplates[J]. J. Phys. chem. B, 2004, 108;64-70.

[17] C.Henrist, J.P. Mathieu, C.Vogels, A. Rulmont, R.Cloots. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, (249); 321-330.

[18] Yi Ding, Guangtao Zhang, Hao Wu, Bin Hai, Liangbin Wang, Yitai Qian. Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape and Structure via Hydrothermal Synthesis[J]. Chem. Mater. 2001, 13;435-440.

The Research of Magnesium Hydroxide Flame Retardant

YAN Xiu-chuan<sup>1,2</sup>, LI Zhao-hao<sup>1,2</sup>, LI Fa-qiang<sup>1</sup>, MA Pei-hua<sup>1</sup>

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;  
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:**In this paper, the modification and application of magnesium hydroxide nowadays are reviewed by analyzing the advantages and disadvantages of magnesium hydroxide as flame retardant. And the development trend of magnesium hydroxide as flame retardant is proposed.

**Key words:**Magnesium hydroxide; Flame retardant; Flame retardant synergistic effect; Surface modification